

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-217902

(43) 公開日 平成4年(1992)8月7日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 0 1 N 59/16	Z	7057-4H		
25/08		6742-4H		
59/20	Z	7057-4H		
C 0 9 D 5/14		6904-4 J		
// (A 0 1 N 59/16				

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平3-84448	(71) 出願人	000130776 株式会社サング
(22) 出願日	平成3年(1991)3月26日		東京都中央区築地2丁目11番10号 (築地中央ビル)
(31) 優先権主張番号	特願平2-263038	(72) 発明者	佐久間周治
(32) 優先日	平2(1990)10月2日		東京都中央区築地2丁目11番10号 (築地中央ビル) 株式会社サング内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(72) 発明者	渥美公則
			東京都中央区築地2丁目11番10号 (築地中央ビル) 株式会社サング内
		(72) 発明者	藤田恵二郎
			東京都中央区築地2丁目11番10号 (築地中央ビル) 株式会社サング内
		(74) 代理人	弁理士 桑原 英明

(54) 【発明の名称】 水中生物付着防止剤

(57) 【発明の名称】 水中生物付着防止剤

【構成】 銀、銅、亜鉛及びニッケルから選ばれた少なくとも1つの金属又は金属イオンを吸着又はイオン交換により、好ましくは重量で15%以下、リン酸カルシウム系化合物に担持させた水中生物付着防止剤及びその水中生物付着防止剤を重量で0.1~30%配合させた塗料。

【効果】 水中生物付着防止剤は、水中への金属又は金属イオンの溶出がないので、使用するとき水中生物の付着を防止するとともに、環境に悪影響を与えない。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 銀、銅、亜鉛及びニッケルからなる群から選ばれた少なくとも1つの金属又は金属イオンを、リン酸カルシウム及びハイドロキシアパタイトから選ばれたリン酸カルシウム系化合物に担持させたリン酸カルシウム系水中生物付着防止剤。

【請求項2】 銀、銅、亜鉛及びニッケルからなる群から選ばれた少なくとも1つの金属又は金属イオンをリン酸カルシウム及びハイドロキシアパタイトから選ばれたリン酸カルシウム系化合物に担持させた後、焼成したリン酸カルシウム系水中生物付着防止剤。

【請求項3】 担持された金属又は金属イオンの量が、リン酸カルシウム系化合物に対し重量で15%以下である請求項1又は2の水中生物付着防止剤。

【請求項4】 リン酸カルシウム系化合物がハイドロキシアパタイトである請求項1乃至3のいずれか1項記載の水中生物付着防止剤。

【請求項5】 請求項1乃至4のいずれか1項に記載の水中生物付着防止剤を塗料に対し重量で0.1~30%配合させた水中生物付着防止用塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、船底、魚網、ブイ、水中構築物、水中機材などに付着する貝類、藻などの水中生物の、それら物体への付着を防止するために使用する水中生物付着防止剤及びそれらを含有させた塗料に関するものであり、詳しくは銀、銅、亜鉛及びニッケルからなる群から選ばれた少なくとも1つの金属又は金属イオンを担持させたリン酸カルシウム系化合物及びそれらを含有させた塗料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】船底、魚網、ブイなどの水中におかれる設備、ダム設備、橋脚などの水中構築物、各種工業装置の冷却用水取水路など、常時水と接する機器、構築物には、フジツボ、カキ、ムラサキガイ、ヒドロムシ、セルブラ、コケムシ、ホヤ、アオサ、アオノリ、シオミドロ等の貝類及び藻類が付着繁殖する。このため、船舶においては航行速度の減速、消費燃料の増加、船底清掃及び運航休止による費用損失を招き、水中構築物については、取扱い操作に不便をきたす。又取水路においては、取水路が閉塞され、取水量が減るなどの思わぬ障害をこうむる。

【0003】このような水中有害生物の付着繁殖による障害を防止するため、従来から、酸化物、又はビストリブチルスズオキシサイドのような有機スズ化合物を含有させた防汚塗料が使用されている。然しながら、これらは水中生物の付着防止に有効であっても、水中に溶出し、スズ化合物は貝類、魚類に摂取されてその体内に蓄積し、銅化合物は水中へのイオン溶出により、いずれも環境汚染を発生している。従って好ましい水中生物付着防

止剤とはいえず、環境汚染のない水中生物付着防止剤の開発が望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、水中生物付着防止効果を有し、水中に金属又は金属イオンが溶出しないので、安全に使用でき、環境汚染を発生しない水中生物付着防止剤及び該付着防止剤を含有させた塗料を提供することを課題としている。

【0005】

【課題を解決するための手段及び作用】上記課題を解決するため、種々検討した結果、銀、銅、亜鉛及びニッケルなどの抗菌性を有する金属又は金属イオンを、吸着又はイオン交換により、リン酸カルシウム系化合物に担持させた抗菌性リン酸カルシウム系化合物が、水中生物付着防止作用を有するとともに、担持された金属又は金属イオンが水中に殆ど溶出しないので環境汚染を発生しないことを確かめた。

【0006】本発明に使用するリン酸カルシウム系化合物は、リン酸3カルシウム及びハイドロキシアパタイトから選ばれる。ハイドロキシアパタイトは $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ なる組成を有し、骨、歯の主成分で、蛋白及び脂質をよく吸着し、イオン交換能を有していることが知られており、リン酸塩とカルシウム塩から合成される。然しながら化学量論的Ca/Pモル比、即ち $\text{Ca}/\text{P}=10/6$ 、を有するハイドロキシアパタイトの、カルシウム塩及びリン酸塩からの合成は、ある種の困難を伴い、経済的といえないが、Ca/Pモル比1.4~1.8を有するハイドロキシアパタイト類似物は、カルシウム塩及びリン酸塩の使用モル比を変化させることにより容易に合成でき、それら類似物も本発明においてはハイドロキシアパタイトと同様に使用できる。従って本発明におけるハイドロキシアパタイトには、Ca/Pモル比1.4~1.8のハイドロキシアパタイト類似物も含まれている。

【0007】抗菌性リン酸カルシウム系化合物は、抗菌性を有する金属、即ち銀、銅、亜鉛及びニッケルから選ばれた少なくとも1つの金属塩水溶液を、常法により、リン酸カルシウム系化合物に吸着又はイオン交換により担持させる。或はカルシウム塩及びリン酸塩とより常法によりリン酸カルシウム系化合物を生成させる際、金属塩水溶液を共存させ沈降する結晶を採取するなどの方法によりえることができる。このようにしてえられたリン酸カルシウム系化合物は水洗、乾燥、微粉碎して使用されるが、金属又は金属イオンの水中への溶出は殆ど認められない。

【0008】担持させる金属又は金属イオンの量は、リン酸カルシウム系化合物の飽和吸着またはイオン交換量までの任意の量を選択できるが、多量に担持させると、金属又は金属イオンの水中への溶出が認められたり、塗料に混じて塗布するとき、塗料の変色を生じることがある。このような場合には金属又は金属イオンを担持させ

たリン酸カルシウム系化合物を高温、好ましくは、800℃以上で焼成して使用する。焼成により担持された金属とリン酸カルシウム系化合物との結合が強化され、リン酸カルシウム系化合物は収縮し、水と接しても担持された金属が溶出しなくなるものと考えられる。一般には金属又は金属イオンの担持量は、リン酸カルシウム系化合物に対し重量で15%以下に制御するのが好ましく、担持量は、使用する金属塩水溶液の濃度を変化させることにより容易に制御することが可能である。

【0009】このようにしてえられた抗菌性リン酸カルシウム系化合物は、従来使用されているいかなる塗料にも任意の割合で容易に分散されるので、塗料に分散混合させて使用することができる。然しながら、水中生物付着防止効果及び塗膜の物性変化を考えると、塗料に対し、重量で0.1~30%、好ましくは1~20%分散させて使用する。このようにしてえられた塗料を塗布した物体は、水中に浸漬されても担持された金属又は金属イオンが水中に溶出することがないので環境を汚染することはない。

【0010】例 水中生物付着防止剤の調製
各金属の硝酸塩を含む水溶液が、リン酸3カルシウム又はハイドロキシアパタイトを充填したカラムに滴下され、水溶液の滴下終了後、カラムを水洗し、遊離の塩類を除去後、リン酸3カルシウム又はハイドロキシアパタイトを取出し、乾燥後、微粉碎し、各金属の含量を測定*

*し、以下に示す水中生物付着防止剤をえ、以下の実験に使用した。

- (1) 銀を2重量%、亜鉛を8重量%担持した抗菌性ハイドロキシアパタイト。
- (2) 銅を3重量%担持した抗菌性ハイドロキシアパタイト。
- (3) 銅を2重量%、銀を1重量%担持した抗菌性ハイドロキシアパタイト。
- (4) 銅を1重量%担持した抗菌性リン酸3カルシウム。
- (5) 銅を2重量%、亜鉛を2重量%担持した抗菌性ハイドロキシアパタイト。
- (6) 銅を4.5重量%、ニッケルを0.5重量%担持した抗菌性ハイドロキシアパタイト。

【0011】(例-1) (1)~(6)の水中生物付着防止剤1gを100mlの蒸留水に夫々添加し、24時間攪拌後、それぞれの溶液の金属イオン濃度を原子吸光光度計を用いて測定し、金属イオンの溶出量を求めた。

【0012】(例-2) (1)~(6)の水中生物付着防止剤を850℃で焼成し、微粉碎物1gを夫々100mlの蒸留水に添加し、例-1と同様にして金属イオンの溶出量を求めた。例-1及び例-2によりえられた溶出量測定結果を表に示す。

【0013】

【表1】

表-1

水中生物付着防止剤	銀	亜鉛	銅	ニッケル
1)-1	<0.01	<0.2	-	-
1)-2	-	-	<0.1	-
1)-3	<0.01	-	<0.1	-
1)-4	-	-	<0.1	-
1)-5	-	<0.2	<0.1	-
1)-6	-	-	<0.1	<0.2
2)-1	<0.01	<0.2	-	-
2)-2	-	-	<0.1	-
2)-3	<0.01	-	<0.1	-
2)-4	-	-	<0.1	-
2)-5	-	<0.2	<0.1	-
2)-6	-	-	<0.1	<0.2

【0014】(例-3) 塗料の調製

ベース塗料

原料名	配合(重量%)
船2号ニス	50
弁柄	12
タルク	16
硫酸バリウム	10
オルベン	0.5
ディスパロン	1.5
キシレン	10

合計

100

上記の割合で塗料を作成し、この塗料中に例-1及び例-2の水中生物付着防止剤をそれぞれ配合して船底塗料とした。

1. 水中生物付着防止剤1)-1を上記ベース塗料中に1%添加し、混合する。

2. 水中生物付着防止剤1)-2を上記ベース塗料中に3%添加し、混合する。

50 3. 水中生物付着防止剤1)-3を上記ベース塗料中に5

%添加し、混合する。

4. 水中生物付着防止剤1) - 4を上記ベース塗料中に10%添加し、混合する。

5. 水中生物付着防止剤1) - 5を上記ベース塗料中に20%添加し、混合する。

6. 水中生物付着防止剤1) - 6を上記ベース塗料中に0.2%添加し、混合する。

7. 水中生物付着防止剤2) - 1を上記ベース塗料中に1%添加し、混合する。

8. 水中生物付着防止剤2) - 2を上記ベース塗料中に1%添加し、混合する。

9. 水中生物付着防止剤2) - 3を上記ベース塗料中に1%添加し、混合する。

10. 水中生物付着防止剤2) - 4を上記ベース塗料中に1%添加し、混合する。

11. 水中生物付着防止剤2) - 5を上記ベース塗料中に1%添加し、混合する。

12. 水中生物付着防止剤2) - 6を上記ベース塗料中に1%添加し、混合する。

【0015】(例-4) 水中生物付着防除試験

300×200mmの鋼板に船底塗料1号を下塗りする。その上に実施例3)の船底塗料を吹き付け塗装したものを海水中に6ヶ月間浸漬して生物類の付着状態を観察した。抗菌剤を入れない3)のベース塗料を吹き付け塗装したものを比較として用いた。えられた結果を表-2に示す。

【0016】

【表2】

表-2

実施例	付着生物	浸 漬 期 間		
		1ヶ月	3ヶ月	6ヶ月
3)-1	貝類	A	A	A
	藻類	A	A	A
3)-2	貝類	A	A	A
	藻類	A	A	A
3)-3	貝類	A	A	A
	藻類	A	A	A
3)-4	貝類	A	A	A
	藻類	A	A	A
3)-5	貝類	A	A	A
	藻類	A	A	A
3)-6	貝類	A	A	A
	藻類	A	A	A
3)-7	貝類	A	A	A
	藻類	A	A	A
3)-8	貝類	A	A	A
	藻類	A	A	A
3)-9	貝類	A	A	A
	藻類	A	A	A
3)-10	貝類	A	A	A
	藻類	A	A	A
3)-11	貝類	A	A	A
	藻類	A	A	A
3)-12	貝類	A	A	A
	藻類	A	A	A
比 較	貝類	B	B	C
	藻類	B	C	C

A: 付着生物無し、B: 付着生物が点在、

C: 付着生物が全面にわたり著しく多い。

【0017】

【発明の効果】本発明の水中生物付着防止剤は、金属の溶出がなく、安全であることより、塗料として用いるばかりでなく、魚網やセメントに配合して海洋構築物に適用することもできる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 0 1 N 59:26)

(A 0 1 N 59:20

59:26)

DERWENT-ACC-NO: 1992-334731

DERWENT-WEEK: 199241

COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Adhesion-preventing agent for aquatic organisms consists of one or a mixt. of silver@, copper@, zinc@ and nickel@ metals and metals ions supported in at least one calcium phosphate type cpd.

INVENTOR: ATSUMI K; FUJITA K ; SAKUMA S

PATENT-ASSIGNEE: SANGI KK[SANGN]

PRIORITY-DATA: 1990JP-263038 (October 2, 1990)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 04217902 A	August 7, 1992	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 04217902A	N/A	1991JP-084448	March 26, 1991

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	A01N25/08 20060101
CIPS	A01N59/16 20060101
CIPS	A01N59/20 20060101
CIPS	A01N59/26 20060101
CIPS	C09D5/14 20060101

RELATED-ACC-NO: 1992-333401

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04217902 A

BASIC-ABSTRACT:

Agent consists of one or a mixt. of Ag, Cu, Zn and Ni metals and metal ions supported in one or more calcium phosphate type cpds. of calcium phosphate and hydroxyapatite.

The agent is pref. sintered. The amt. of the metal (s) and/or metal ion(s) supported is pref. up to 15 wt.%. A new paint for preventing adhesion of aquatic organisms contains 0.1-30 wt.% of the agent.

The calcium phosphate type cpd. is pref. hydroxyapatite.

The sintering is pref. done at 800 deg.C or higher. The metals and/or metal ions are usually supported by adsorption ion exchange or co-precipitation.

USE/ADVANTAGE - The agent is effective and safe, without leaching out of metals and metal ions. It

is useful as a paint and an ingredient to be blended in fishing nets and cements for underwater construction

TITLE-TERMS: ADHESIVE PREVENT AGENT AQUATIC ORGANISM CONSIST ONE MIXTURE SILVER@ COPPER@ ZINC@ NICKEL@ METAL ION SUPPORT CALCIUM PHOSPHATE TYPE COMPOUND

DERWENT-CLASS: E37 F04 G02 L02

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1992-148682